

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-014870

(43)Date of publication of application : 19.01.1989

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/04

(21)Application number : 62-168854

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 08.07.1987

(72)Inventor : TAKAHASHI YUZURU
KAWAI YOSHIO

(54) MANUFACTURE OF SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the performance and the life of a battery by forming a negative electrode with a composite prepared by previously absorbing lithium in a specified process in a molding of carbon fibers or carbon powder having a specified lattice spacing.

CONSTITUTION: A molding of carbon fibers or carbon powder having a lattice spacing (d_{200}) of 3.38~3.56 \AA ; and metallic lithium acting as electrodes are immersed in a solution prepared by dissolving a lithium salt such as LiCl in an organic solvent such as propylene carbonate, and DC current is passed between both electrodes to previously absorb lithium in the carbon molding for forming a composite. By using this composite in a negative electrode, a battery having high energy density, good reversible charge-discharge performance, high reliability, and long life can be obtained.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-14870

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月19日

H 01 M 4/58
4/047239-5H
A-8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 2次電池の製造法

⑮ 特 願 昭62-168854

⑯ 出 願 昭62(1987)7月8日

⑰ 発 明 者 高 橋 譲 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社
社新潟研究所内⑱ 発 明 者 河 合 義 生 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社
社新潟研究所内

⑲ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

2次電池の製造法

2. 特許請求の範囲

充放電可能なリチウム系負極、充放電可能な正極および有機電解液を含浸させたセパレータを有する2次電池の製造法において、負極がリチウム塩の有機溶媒溶液の存在下で、3.38~3.56Åの格子面間隔(d₀₀₂)を有する炭素繊維または炭素粉末を使用した炭素成型体と金属リチウムをそれぞれ異なる電極とし、該両電極間に直流電流を通電することによって該炭素成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体であることを特徴とする2次電池の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非水電解質2次電池の製造法に関するものであり、特にエネルギー密度が高く、充放電耐久性に優れた2次電池用負極を有する2次電

池の製造法に関するものである。

〔従来の技術、発明が解決しようとする問題点〕

一般に負極活物質として金属リチウムを用いた電池は高エネルギー密度、軽量小型そして長期保存性などの利点を有し、すでに多くの1次電池が実用化されている。しかしながら、この負極活物質を2次電池として使用した場合に、この2次電池は、1次電池には無い新しい問題点を有する。

すなわち、金属リチウムを負極とした2次電池は充放電サイクル寿命が短く、また、充放電に際し、この充放電効率が低いことである。これは負極に析出する金属リチウムがデンドライト状(樹枝状)あるいは苔状であることによるリチウム負極の劣化に起因する。

本発明者らは、負極として金属リチウムを使用することの欠点を解消する手段として、ある特定の格子面間隔を有する炭素繊維成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体を2次電池用負極とする発明を完成した。この負極を用いた2次電池はデンドライトの発生もなく充放電サイクル寿命が長

く、信頼性が高く、しかも、軽量である等の優れた性質を有している。

さらに、本発明者らは、これらの優れた2次電池用の負極を有利に製造する方法について研究を重ね、本発明の製造法に到達した。

〔問題を解決するための手段、作用〕

本発明者らは、ある特定の格子面間隔を有する炭素繊維または炭素粉末を使用した成型体(以下、両者を一括して、炭素成型体と記すこともある)に予めリチウムを吸蔵させた複合体を負極とし、従来のリチウム系の2次電池が有する前記のような問題を解決し、高エネルギー密度で充放電サイクル特性および信頼性に優れた、しかも寿命が長い2次電池を開発するため種々研究を重ねた結果、リチウム塩の有機溶媒溶液の存在下、炭素成型体と金属リチウムをそれぞれ異なる電極とし、両電極間に直流電流を通電することによって該炭素成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体を負極として使用した2次電池が優れた特性を有することを、見出し本発明を完成するに至った。

粉末の成型体を使用したときと同様に電池電圧が低すぎる以外に、リチウムの吸蔵時に炭素成型体が著しく膨潤し、ついにはもとの形状を維持できなくなり、どちらの成型体も負極としては実用し得ない。

本発明において、格子面間隔(d_{002})は、X線としてCuK α を用い、標準物質として高純度シリコンを使用する方法によって測定された値である。なお、この方法の詳細は、たとえば「炭素繊維」(大谷杉郎著、近代編集社、昭和61年3月発行)733~742頁に記載されている。

なお、原料として使用された炭素繊維および炭素粉末のそれぞれの格子面間隔(d_{002})は、炭素成型体にそのままとりこまれているので、炭素成型体を粉砕した粉末の格子面間隔(d_{002})を測定して、原料として使用された炭素繊維および炭素粉末のそれぞれの格子面間隔(d_{002})を知ることができる。

炭素繊維成型体を使用される炭素繊維は、その原料、製法に何ら制限はないが、実用的な代表例として、ピッチ、ポリアクリロニトリルおよびレ

すなわち、本発明は充放電可能なリチウム系負極、充放電可能な正極および有機電解液を含浸させたセパレータを有する2次電池の製造法において、負極がリチウム塩の有機溶媒溶液の存在下で、3.38~3.56Åの格子面間隔(d_{002})を有する炭素繊維または炭素粉末を使用した炭素成型体と金属リチウムをそれぞれ異なる電極とし、該両電極間に直流電流を通電することによって該炭素成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体であることを特徴とする2次電池の製造法である。

本発明において炭素成型体を使用される炭素繊維または炭素粉末はその格子面間隔(d_{002})が3.38~3.56Å、好ましくは3.40~3.50Åのものである。

3.56Åをこえる格子面間隔(d_{002})を有する炭素繊維または炭素粉末の成型体を使用すると、電池電圧が低すぎ、また放電開始と同時に放電電圧が急激に低下する。また一方、3.38Å未満の格子面間隔(d_{002})を有する炭素繊維または炭素粉末の成型体を使用したときには、たとえば3.56Åをこえる格子面間隔(d_{002})を有する炭素繊維または炭素

繊維等をそれぞれ焼成して得られた炭素繊維があげられる。炭素繊維の繊維径には特に制限はないが、実用上、0.01~100 μ m、好ましくは0.1~50 μ mのものが使用される。

本発明で使用される炭素粉末は、たとえば、前記の格子面間隔(d_{002})を有する炭素繊維、炭素ブロックまたは人造黒鉛などを粉砕、分級して得られる。炭素粉末の平均粒子径は一般に0.1~30 μ m、好ましくは0.5~20 μ mである。

本発明において、平均粒子径は、ストークスの沈降式による液相沈降法によって、光透過法で測定して得られた粒度分布から、累積分布が50%に相当する粒子径として求められた値である。これには、たとえば、「堀場製作所(株)製、遠心式自動粒度分布測定装置」が好適に使用される。

本発明で使用される炭素繊維を使用した成型体は炭素繊維をバインダーを使用し、または使用しないで、実用上、たとえば板、網、織布、不織布および抄紙などの形態に成型したものであるが必ずしもこれらに限定されるものではない。また、

炭素粉末を使用した成型体は、通常はバインダーを使用し、一般的には板状あるいはシート状に成型されたものである。バインダーを使用する場合には、バインダーの量は炭素成型体の50wt%以下、好ましくは2~30wt%、特に好ましくは5~20wt%とされる。

炭素成型体の形状には特に制限はないが、たとえば板状、柱状、筒状、球状および回転楕円体などとなして使用される。板状の場合には、通常は、たとえば円、楕円および正方形などとされ、また、筒状の場合には、通常は、たとえば、円筒および角筒などとされる。

炭素成型体の厚さは所望される電池容量および電池の形状などにより一概に特定されないが、実用上、通常は0.05~50mm、好ましくは0.1~20mm程度とされる。また、炭素成型体は一枚でもよいが数枚重ねて使用することもできる。

本発明における負極は、前記の炭素成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体（以下、複合体と記すこともある）である。前記炭素成型体そのも

のを負極とした場合には、エネルギー密度が低く、充放電サイクル寿命が短い等の難点を有する。

炭素成型体とリチウムとをそれぞれ異なる電極とし、両電極間に直流電流を流すときに共存させる有機電解液のリチウム塩としては、たとえばLiCl、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆ およびLiSbF₆などが好適に使用される。また有機溶媒としては、たとえばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホランおよびN、N-ジメチルホルムアミドなどが好適に用いられる。これらの有機溶媒は、一種類または二種類以上の混合溶媒として用いてもよい。なお、このリチウム塩溶液のリチウム塩の濃度は実用上、0.1~2.0 mol/l程度とされる。

また、吸蔵時に使用される金属リチウムの形状には特に制限はないが、炭素成型体と同様に、たとえば板状、柱状、筒状、球状および回転楕円体などとなして使用される。板状の場合には、通常

は、たとえば円、楕円および正方形などとされ、また、筒状の場合には、通常は、たとえば円筒および角筒などとされる。

炭素成型体と金属リチウムとの位置関係は、両者の形状によって異なり、一概に特定しえないが、両者が相対する面（以下、対向面と記す）が出来るかぎり広くなるように配置されることが好ましい。たとえば、両者ともに板状のときには板の広い平面が互に対向するように配置すればよく、また、一方が円筒状の場合には、円筒状の空間に他方を配置すればよい。

本発明における炭素成型体に金属リチウムを吸蔵させるには、リチウム塩の存在下で炭素成型体および金属リチウムをそれぞれ異なる電極とし、両電極間で、金属リチウムがリチウムイオンとなるように直流電流を流すだけでよい。

直流電流を流す方法には特に制限はないが、通常は、リチウム塩の有機電解液中に炭素成型体と金属リチウムとを電気的に互いに接触しないように位置させて浸漬し、外部端子を通じて直流電流

を流す方法がある。また、炭素成型体、有機電解液を含浸させたセパレータおよび金属リチウムを順次、重ねて密着し、さらに両側からステンレス板のような金属板で支持し、これらの金属板を外部端子として直流電流を流す方法をとることもできる。

外部端子を通じて直流電流を流す方法としては、外部端子に直流安定化電源—たとえば、北斗電工（株）製、電池充放電装置、HJ-201B—のプラス端子を金属リチウムの外部端子に、一方のマイナス端子を成型体の外部端子に接続すればよい。

炭素成型体に金属リチウムを吸蔵させるときの電流密度は炭素成型体の面積、あるいは厚さなどによって一概に特定はできないが、通常は0.01~50mA/cm²、好ましくは0.1~20mA/cm²程度とされる。また、必要に応じて電流密度を時間とともに連続的にあるいは段階的に小さくすることができ、実用上、段階的に小さくすることが好ましい。

通電させる時間は炭素成型体の大きさあるいは電流密度によって異なるため一概に特定はできな

いが、実用上、1~100hrs好ましくは5~50hrs程度とされる。

炭素成型体に吸蔵させるリチウムの量は炭素成型体の特性によって一概に特定できないが、実用上、炭素成型体1gあたり5~120mg、好ましくは10~100mg程度とされる。

前記のリチウムの吸蔵は、水分が少なくしかも酸素が少ないほど好ましいが、特に好ましくは水分が実質的に存在しない雰囲気中で、しかも最も好ましくは、さらに酸素が実質的に存在しない雰囲気中で行なわれる。

本発明の2次電池に使用される正極としては、充放電可能なものであればよく、たとえば遷移金属のカルコゲン化合物、共役高分子化合物あるいは活性炭素などがあるが、これらに限定されるものではない。

遷移金属のカルコゲン化合物としては、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 V_3O_6 、 MnO_2 および MoO_3 等の酸化物、 TiS_2 、 VS_2 、 FeS および MoS_3 等の硫化物ならびに $NbSe_3$ などのセレ

ン化合物が挙げられる。また、共役高分子化合物としては、ポリアセチレン、ポリバラフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェンおよびポリアニリンなどを用いることができる。

これら正極は、一般に膜状の、もしくは板状の形態で使用される。これらの正極を得る方法としては、粉末状の正極材を必要に応じ導電剤—たとえばグラファイト、カーボンブラックなどの粉末—およびバインダー—たとえばポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレンなどの粉末—を加え、金型内で加圧する方法、ロールで圧延する方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

2次電池の有機電解液に使用されるリチウム塩には特に制限はないが、代表例としては、 $LiCl$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ および $LiSbF_6$ などをあげることができる。これらの中で $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ が好ましい。これらのリチウム塩は、通常、単独で使用されるが、二種類以上混合して使用することもできる。

これらのリチウム塩を溶媒に溶解した液が2次電池の有機電解液として使用されるが、この溶媒は、リチウム塩を溶解しうる有機溶媒であればよいが、非プロトン性で、かつ、高誘電率の有機溶媒が好ましく、ニトリル、カーボネート、エーテル、ニトロ化合物、アミド、含硫黄化合物、塩素化炭化水素、ケトンおよびエステル等を用いることができる。これらの代表例として、アセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ニトロメタン、 N,N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランおよびγ-ブチロラクトン等をあげることができる。これらの有機溶媒は、一種類または二種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

この溶液中のリチウム塩の濃度は通常0.1~2.0 mol/l、好ましくは、0.5~1.5 mol/l 程度とされる。

セパレータとしては、合成樹脂繊維製の不織布

および織布、ガラス繊維製の不織布および織布ならびに天然繊維製の不織布および織布が使用される。この合成樹脂としては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレン等がある。セパレータの厚さは一概に特定しえないが、必要量の有機電解液を含有保持することができ、かつ、正極と負極との短絡を防ぐに必要な厚さであればよく、実用上、通常は0.05~10mm、好ましくは0.1~2mm 程度とされる。

従来の電池と同様に集電体を使用することができ、かつ、好ましい。集電体は従来の電池で使用されている集電体を使用しうる。すなわち、有機電解液ならびに正極および負極のそれぞれに対し、電気化学的に不活性な導体を用いられる。たとえば、ニッケル、チタン、ステンレス鋼などの金属を板、箔および網の形態で使用することができる。正極集電体と負極集電体とは互いに異なる材質でもよく、また同じ材質でもよい。またその厚さは0.001~10mm 程度、好ましくは0.01~5mm 程度とされる。

〔実施例〕

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

格子面間隔(d_{002})が 3.44\AA のポリアクリロニリル系炭素繊維成型体(繊維径 $8\mu\text{m}$ 、重量 25.0mg 、直径 14mm 、厚さ 0.4mm)と金属リチウム円板(直径 18mm 、厚さ 1.5mm)とを、ガラス繊維製不織布を介在させて、互いに対向させて配置し、ステンレス板で両面から挟持して圧着した。これにプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1容量比)に濃度が 1.0mol/l になるようにりんふっ化リチウムを溶解させた溶液を含浸させたポリプロピレン製不織布をセパレータとして2次電池を作製した。

この2次電池の初期回路電圧は 3.45v を示した。つづいて、放電電圧が 1.50v になるまで 0.5mA の定電流放電を行なったところ、 4.3mAh の放電容量が得られた。

さらに 0.5mA の定電流で下限電圧 1.50v 、上限電圧を 3.90v とし、充放電サイクル試験を行なったところ40サイクル目および120サイクル目の電流効率は 98.0% 以上と可逆性良好な充放電特性を示した。

実施例 2

実施例1と同様にして得られた複合体を負極とし、セルロースを原料とした活性炭繊維の粉末80重量部と、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン20重量部とを混練したのち、加圧成形で重量 200mg 、直径 15mm 、厚さ 1.5mm の成型体を正極とした他は、実施例1と同様にして2次電池を作製した。

この2次電池の初期回路電圧は 3.15v を示した。つづいて、下限電圧 2.00v 、上限電圧を 3.00v とし、充放電サイクル試験を行なったところ、150サイクル目および700サイクル目の電流効率は、ともに 99.8% と可逆性良好な充放電特性を示した。

実施例 3

格子面間隔(d_{002})が 3.49\AA のポリアクリロニリル系炭素繊維成型体(繊維径 $8\mu\text{m}$ 、重量 19.5mg 、直径 14mm 、厚さ 0.2mm)を用い、通電時間を 13.2hrs とした他、実施例1と同様に操作して、 1.7mg のリチウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、実

チウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、五酸化バナジウム20重量部、導電剤としてアセチレンブラック10重量部、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末10重量部の混合物を使用した円板状の成型体(重量 100mg 、直径 14mm)を正極とし、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1容量比)に濃度が 1.0mol/l になるようにりんふっ化リチウムを溶解させた溶液を含浸させたポリプロピレン製不織布をセパレータとして2次電池を作製した。

この2次電池の初期回路電圧は 3.45v を示した。つづいて、放電電圧が 1.50v になるまで 0.5mA の定電流放電を行なったところ、 4.3mAh の放電容量が得られた。

さらに 0.5mA の定電流で下限電圧 1.50v 、上限電圧を 3.90v とし、充放電サイクル試験を行なったところ40サイクル目および120サイクル目の電流効率は 98.0% 以上と可逆性良好な充放電特性を示した。

実施例1と同様にして2次電池を作製した。

この2次電池の初期回路電圧は 3.45v を示した。つづいて、放電電圧が 0v になるまで 4.0mA の定電流放電を行なったところ、 6.4mAh の放電容量が得られた。

さらに 4.0mA の定電流で下限電圧 1.50v 、上限電圧を 3.90v とし、充放電サイクル試験を行なったところ70サイクル目および210サイクル目の電流効率は、ともに 98.5% 以上と可逆性良好な充放電特性を示した。

実施例 4

格子面間隔(d_{002})が 3.42\AA のビッチ系炭素繊維[呉羽化学(株)製、E-715、重量 22.0mg 、直径 14mm 、厚さ 0.4mm]を2枚重ねて積層体とし、この積層体と金属リチウム円板(直径 18mm 、厚さ 1.5mm)とをガラス繊維製不織布をセパレータとして介在させて、ステンレス板で両面から挟持して圧着した。これに、プロピレンカーボネートに濃度が 1.0mol/l になるように過塩素酸リチウムを溶解した溶液を含浸させ、実施例3と同様に操作し

て、1.7mgのリチウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、二酸化チタン80重量部、導電剤としてアセチレンブラック10重量部、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末10重量部の混合物を使用した円板状の成型体(重量100mg、直径14mm)を正極とし、プロピレンカーボネートに濃度が1.0mol/lになるように過塩素酸リチウムを溶解した溶液を含浸させたポリプロピレン製不織布をセパレータとして2次電池を作製した。

つづいて、放電電圧が0vになるまで1k Ω の定抵抗負荷放電を行なったところ、6.2mAhの放電容量が得られた。さらに負荷抵抗を接続したまま8hrs放置し、電池電圧が2.00vになるまで0.5mAの定電流充電を行なった。

再び、1k Ω の定抵抗負荷放電を行なったところ、1回目と同様に6.2mAhの放電容量が得られた。以後、同様な充放電サイクルを60回行なったが電池の性能および電池の外観になんら変化はみられなかった。

得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、実施例1と同様にして2次電池を作製した。

この2次電池の初期回路電圧は3.36vを示し、つづいて、放電電圧が2.00vになるまで1.0mAの定電流放電を行なったところ、3.5mAhの放電容量であった。さらに1.0mAの定電流で下限電圧1.50v、上限電圧を3.90vとし、充放電サイクル試験を行なったところ40サイクル目および140サイクル目の電流効率は、ともに97.8%以上と可逆性良好な充放電特性を示した。

また、この電池は再充電可能であった。

比較例1

格子面間隔(d_{002})が3.36Åの炭素ブロック〔日本カーボン(株)製、EG-38〕を粉碎して得られた平均粒子径5.4 μ mの炭素粉末を使用したほかは実施例1と同様にして重量50mg、直径15mm、厚さ0.17mmの炭素粉末成型体を得た。

得られた炭素粉末成型体に、実施例3と同様にしてリチウムの吸蔵を試みたが膨潤が大きく、ま

実施例5

格子面間隔(d_{002})が3.41Åの炭素ブロック〔日本カーボン(株)製、SEG-RB〕を粉碎し炭素粉末にした。この炭素粉末の平均粒子径を自動粒度分布測定器〔堀場製作所(株)製、CAPA-500〕で測定したところ3.5 μ mであった。この炭素粉末90重量部とポリテトラフルオロエチレン粉末10重量部とを混練したのち、加圧成形で重量50mg、直径15mm、厚さ0.18mmの炭素粉末成型体を得た。

得られた炭素粉末成型体と金属リチウム円板(直径18mm、厚さ1.5mm)とを、ガラス繊維製不織布を介在させて、互いに対向させて配置し、ステンレス板で両面から挟持して圧着した。これにプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1容量比)に濃度が1.0mol/lになるようにりんふっ化リチウムを溶解させた溶液を含浸させ、炭素粉末成型体をマイナス極とし、一方の金属リチウムをプラス極として外部直流電源に接続し、電流密度1.3mA/cm²の定電流で7.0hrs通電し、4.1mgのリチウムを吸蔵させた複合体を

た、形が崩れて負極として実用しえないものであった。

比較例2

格子面間隔(d_{002})が3.65Åの活性炭繊維成型体〔東洋紡績(株)製、商品名KFフェルト、KF-1600、直径14mm、厚さ3.0mm、重量28.4mg〕を用いたほかは、実施例1と同様に操作して、1.2mgのリチウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、実施例1と同様にして2次電池を作製した。この2次電池の初期回路電圧は2.40vしか示さず、定電流放電を試みたがほとんど放電容量が得られなかった。

また、この2次電池は再充電不能であった。

〔発明の効果〕

本発明によれば、特定の格子面間隔を有する炭素繊維および炭素粉末の成型体に予めリチウムを吸蔵させて得られる複合体を負極とする2次電池はエネルギー密度が高く、可逆性良好な充放電サイクル特性および信頼性にすぐれ、しかも寿命の

長い2次電池を得ることが可能となった。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 長 野 和 吉
代 理 人 弁理士 小 堀 貞 文